PROCEDE DE FABRICATION D'UNE ARMATURE DISPOSANT D'AU MOINS UNE FACE ADHESIVE DE FAÇON REPOSITIONNABLE ET ARMATURE OBTENUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une armature disposant d'au moins une face adhésive de façon repositionnable.

L'invention couvre aussi l'armature ainsi obtenue.

La fabrication de matériaux composites à base d'une ou plusieurs armatures noyées dans une matrice ou un mélange de matrices est de plus en plus utilisée pour la réalisation de pièces industrielles, dans de très nombreuses applications accessoires de sport, composants de véhicules par exemple.

Plusieurs procédés existent pour la réalisation de telles pièces. La méthode connue qui est retenue pour illustrer le contenu technique et l'intérêt de la présente invention, consiste à mouler la pièce par injection dans un moule en deux parties, une matrice en partie inférieure et un poinçon en partie supérieure, de forme conjuguée pour coopérer avec la matrice et assurer la mise en forme de la pièce.

La première étape consiste à placer des pièces de matériau à base de fibres dans un moule. Ces matériaux à base de fibres sont choisis parmi une variété infinie : les fibres de verre sont beaucoup utilisées pour leurs bonnes propriétés mécaniques et leurs prix attractifs et les fibres de carbone ou aramides pour leurs excellentes propriétés mécaniques.

Pour la suite de la description, on entend par fibres les fibres ou fils fabriqués tels que les fils ou fibres de verre mais aussi tous les fils et mélanges de fils d'origine synthétique ou naturelle.

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

Ces matériaux sont souvent des non-tissés réalisés en une ou plusieurs couches superposées en fonction des propriétés mécaniques recherchées ou en fonction de l'état de surface final recherché pour ne citer que ces paramètres.

La fabrication de ces non-tissés est délicate et le positionnement, l'orientation, la longueur, le diamètre des fibres sont autant de paramètres à maîtriser.

Ces paramètres sont également liés à la nature du moulage et au type de résine. Une fois les pièces de matériaux à base de fibres disposées dans le moule, généralement reçues dans la matrice, on positionne le poinçon de ce moule et on injecte, généralement en plusieurs points judicieusement choisis, de la résine qui se répartit dans le moule par fluage à travers les fibres, ceci pour le mode de réalisation retenu. On comprend là encore les interactions entre les paramètres des fibres et ceux de la résine auxquelles s'ajoutent les interactions engendrées par les profils des pièces à réaliser.

Un premier problème est de pouvoir draper la matrice du moule avec le matériau à base de fibres formant armature, qui est d'autant moins conformable qu'il est épais ou dense ou encore fortement assemblé. En effet, le matériau a des difficultés à épouser parfaitement la géométrie du moule, plus particulièrement celle de la matrice mais encore plus celle du poinçon, conduisant en cela à un positionnement moins précis de la pièce de matériau à base de fibres découpée, positionnement erroné que l'on retrouve une fois que la résine introduite aura polymérisé.

20

25

Ce type de réalisation n'est pas aussi simple que cela vient d'être décrit car les pièces fabriquées sont de plus en plus complexes. De fait, il est requis en certains endroits des renforts. Ces renforts sont alors réalisés par superposition de plusieurs couches du même matériau à base de fibres ou d'un autre matériau, sur une zone et suivant une configuration géométrique adaptée et précise.

15

25

C'est là une amplification du premier problème car il faut pouvoir conformer ce renfort suivant la géométrie donnée avec une forte épaisseur totale de l'ensemble.

Comme la pièce présente des dimensions plus réduites, il est difficile pour l'opérateur de mettre en forme les bords de cette pièce de renfort.

De plus, la pièce n'est tenue par aucun élément et dans certains cas, elle peut se déplacer au moment des mouvements des éléments du moule ou sous l'effet du fluage sous pression de la résine provoquant un renfort en un endroit non souhaité tandis qu'il manque à l'endroit visé. La pièce complète est alors mise au rebut.

Dans d'autres cas, le renfort ou une pièce doit être positionné de préférence sur le poinçon mais dans le cas des matériaux à base de fibres connus, cela est impossible car le renfort ou la pièce chute sous l'effet de la gravité.

De fait, pour pallier cet inconvénient, les opérateurs utilisent des bombes de colle en aérosol pour fixer les pièces. Tout d'abord cela est peu pratique car la colle adhère trop lentement rendant l'opération longue ou de façon rapide mais définitive interdisant tout défaut de positionnement nécessitant un repositionnement.

On note aussi qu'il s'agit d'utiliser des aérosols en milieu industriel ce qui répond 20 à une législation particulière et le coût de telles mises en œuvre est loin d'être négligeable.

Le but de la présente invention est un procédé de fabrication d'une armature à base de fibres, par exemple sous forme de mat de non tissé, qui pallie les inconvénients des produits existants notamment en permettant un positionnement précis, un positionnement mais aussi un repositionnement si nécessaire, ceci moyennant un surcoût acceptable.

L'invention couvre aussi le produit obtenu.

La description qui va suivre permet de mieux appréhender l'invention qui est illustrée par des exemples de réalisation, non limitatifs.

Le procédé consiste à préparer une armature à base de fibres, à déposer sur au moins une des surfaces de l'armature ainsi obtenue une colle repositionnable et à plaquer un intercalaire amovible sur la face ayant reçu ladite couche de colle repositionnable.

On peut ensuite découper des feuilles et les superposer ou plus généralement les enrouler.

On choisit la colle repositionnable de façon adaptée en ajustant ses propriétés mécaniques et pour qu'elle soit compatible avec la résine utilisée sans engendrer de pollution.

En effet, il faut impérativement que la colle ne provoque pas une pollution de la résine en modifiant les caractéristiques du produit final, en limitant les liaisons des fibres et de la résine ou des résines constituant la matrice du produit fini.

15 Pour cette armature, les paramètres mécaniques concernés sont plus particulièrement le pouvoir d'accroche dit aussi "tack", la résistance au délaminage, la résistance à l'arrachement ou les variations de caractéristiques en fonction de la température.

Cette colle est de préférence déposée en sortie de fabrication de cette armature, par pulvérisation. Avantageusement, la colle est choisie parmi les colles "hot melt" en sorte de permettre une prise quasi instantanée en surface sur les fibres afin de pouvoir y superposer un intercalaire par exemple une feuille de papier adapté. De plus, les colles hot melt sont exemptes de solvants.

La nature de papier doit permettre un retrait de ce papier sans que les fibres du 25 renfort réalisé soient entraînées et sans déstructurer le renfort.

L'utilisation d'une armature ainsi réalisée est grandement simplifiée pour l'opérateur.

25

En effet, celui-ci découpe le renfort d'armature avec l'intercalaire et peut ajuster ce renfort dans la matrice d'un moule ou sur un poinçon par exemple sans déstructurer le renfort qui est maintenu aux dimensions initiales par le papier.

Après retrait de l'intercalaire, l'opérateur peut placer la pièce découpée, dans le même sens c'est-à-dire avec la face portant la colle contre la matrice ou le poinçon. La pièce d'armature drape ce fond de la meilleure manière puisque la forme est épousée sans pour cela porter atteinte à la structure du renfort et l'opérateur trouve là toute la souplesse de l'armature sans être perturbé par l'intercalaire qui a été retiré.

Dans cet agencement avec l'armature selon l'invention, l'épaisseur du renfort est conservée sur toute sa surface puisque seule la face est fixée sans provoquer une adhésion des fibres entre elles constituant l'armature, ce qui pourrait avoir comme conséquence de diminuer par endroit l'épaisseur. La colle n'est en effet présente qu'en surface.

15 Il n'y a plus de faux positionnement dans les zones à forte courbure. De même la pièce est mieux ajustée car pendant la découpe, le renfort n'est pas distendu, même involontairement par l'opérateur. Il y a donc bien toujours la quantité souhaitée de fibres dans la zone concernée.

Si la pièce est importante ou complexe et que son positionnement est délicat, la qualité repositionnable de la colle autorise un retrait partiel ou total de la pièce pour une remise en place.

Lors de l'injection de résine et de son fluage à travers les fibres, il n'y a pas de mouvement possible de la pièce.

Le produit fabriqué selon le procédé de la présente invention trouve un intérêt tout particulier lorsque l'opérateur souhaite positionner des renforts. Il peut en effet découper un renfort directement dans l'armature avec son intercalaire, le préparer en fonction de la géométrie et l'ajuster. Une fois cette opération faite, le renfort est prêt et il suffit de retirer l'intercalaire et de positionner ce

renfort sur la pièce principale déjà en place et parfaitement ajustée. Le renfort est mis en place avec sa face munie de colle repositionnable contre la face exempte de colle du matériau constituant la pièce principale.

Le renfort est alors maintenu en place sur la pièce principale même si les rayons

5 de courbure sont petits ou si le matériau constituant le renfort est peu souple.

L'injection de colle et son fluage ne peuvent modifier la position de ce renfort sur la pièce principale.

De même, si le renfort n'est pas rapporté sur la pièce principale mais doit être positionné sur le poinçon du moule, il convient de prévoir l'utilisation du renfort avec sa face munie de colle repositionnable en vis-à-vis du poinçon pour qu'il puisse rester en place malgré la gravité.

Un attrait tout particulier du produit obtenu selon le procédé de la présente invention est celui des inserts.

On sait que les pièces industrielles sont équipées d'inserts en vue de leur 15 fixation sur un support ou au contraire pour recevoir des éléments après montage.

Ces inserts doivent alors être placés préalablement. Les contours présentent généralement des angles vifs ou des courbes de faible rayon rendant délicate l'opération de drapage.

Avec les pièces découpées et munies de colle repositionnable, il est possible faire adhérer le renfort sur toutes les surfaces de l'insert si bien qu'après polymérisation de la résine, l'insert est noyé de façon adaptée et présente les meilleures garanties mécaniques.

L'insert peut aussi être de nature différente et notamment on peut trouver des noyaux de mousse qui doivent être noyés en des points précis. Le produit à drapage ajusté selon la présente invention est aussi parfaitement adapté, la mise en œuvre étant la même que pour les inserts métalliques.

Un tel noyau peut même être drapé en dehors du moule avec une ou plusieurs couches puis rapporté au bon endroit dans le moule, permettant un gain de temps important et appréciable industriellement comme financièrement.

Selon la présente invention, il est prévu une étape supplémentaire du procédé qui consiste à déposer de la colle repositionnable sur l'autre face de l'armature à base de fibres.

De ce fait, les pièces découpées peuvent adhérer sur deux faces. Dans le cas d'un insert ou d'un noyau en mousse, on drape à l'extérieur l'insert ou le noyau et on rapporte ensuite l'insert ou le noyau ainsi drapé qui reste plaqué au lieu de la dépose dans le moule.

Des essais montrent qu'une quantité de colle réduite est nécessaire, de l'ordre de quelques grammes par mètre carré pour une colle thermofusible à caoutchouc organique résistant à une température de $115^{\circ}C$ applicable à des renforts de fibres de verre compris entre 0,1 mm et 10 mm d'épaisseur et une densité comprise entre 10 g/m^2 et $5 000 \text{ g/m}^2$.

REVENDICATIONS

- 1. Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres notamment destiné à être noyé dans une matrice ou un mélange de matrices, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser les étapes suivantes :
 - préparer un matériau à base de fibres, et
- déposer sur au moins une des surfaces du matériau ainsi obtenu une colle repositionnable.
- Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire qui consiste à plaquer un intercalaire amovible sur la face ayant reçu ladite couche
 de colle repositionnable.
 - 3. Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de découpage en feuilles ou d'enroulement.
- 4. Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres selon la 15 revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à choisir la colle repositionnable en ajustant ses propriétés mécaniques pour qu'elle soit compatible avec la matrice utilisée sans engendrer de pollution.
 - 5. Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on dépose la colle repositionnable en sortie de fabrication du renfort par pulvérisation.
 - 6. Procédé de fabrication d'une armature à base de fibres selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colle est choisie parmi les colles hot melt.

WO 2005/075168

9

7. Armature à base de fibres obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 destiné à être noyé dans au moins une matrice.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ial Application No PCT/FR2005/050037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B29B11/16 B29C70/54 B29C70/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ll} \mbox{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ \mbox{IPC 7} & \mbox{B29C} & \mbox{B29B} \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	WO 94/26505 A (ICI PLC; SWIFT JOHN FRANCIS (GB))	1,4-7
Υ	24 November 1994 (1994-11-24) page 2, line 12 - page 3, line 35 page 15, line 17 - line 21	2,3
X	US 4 139 591 A (JURISICH PETER L) 13 February 1979 (1979-02-13) column 1, line 13 - column 2, line 52 column 3, line 14 - line 23 column 3, line 41 - line 47 column 4, line 1 - line 10 column 4, line 65 - line 68	1-3,6,7
Α	FR 2 426 706 A (CRYSTIC SYSTEMS LTD) 21 December 1979 (1979-12-21)	1,4-7
Υ	page 1, line 20 - page 2, line 4	2,3

Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the international filing date L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fageot, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

Intern al Application No PCT/FR2005/050037

	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	I	Relevant to claim No.
A	FR 2 074 134 A (CAPLAN FURNITURE LTD) 1 October 1971 (1971-10-01) page 2, line 1 - line 32 page 3, line 2 - line 15		1,4-6
A	WO 02/088231 A (ADVANCED COMPOSITES GROUP LTD; STEELE MARK RAYMOND (GB); CORDEN THOMA) 7 November 2002 (2002-11-07) page 2 page 3 page 9		1,4-7
A	US 5 217 766 A (BRACE MICHAEL W ET AL) 8 June 1993 (1993-06-08) page 1, line 38 - line 41		1,4-7
A	EP 0 465 399 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 8 January 1992 (1992-01-08) column 2, line 12 - column 3, line 15; figure 1		1,4,7
A	US 5 445 848 A (VENZI STEFANO ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) column 3, line 66 - column 4, line 16		1-3
A	GB 846 020 A (RUDOLF TORJUSEN) 24 August 1960 (1960-08-24) page 1, line 34 - line 88		1,4
	•		·
	•		
	·		
		}	
_			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr Ial Application No
PCT/FR2005/050037

	tent document in search report		Publication date	·	Patent family member(s)		Publication date
WO	9426505	Α	24-11-1994	AT	164108		15-04-1998
				DE	69409105	D1	23-04-1998
				DE	69409105	T2	06-08-1998
				DK	697954		28-12-1998
				ΕP	0697954		28-02-1996
				ES	2113650		
						T3	01-05-1998
				WO	9426505		24-11-1994
				GR	3026408	T3	30-06-1998
				JP	8510184 	T 	29-10-1996
US	4139591	A	13-02-1979	NONE			
FR	2426706	Α	21-12-1979	CA	1127469	A1	13-07-1982
				FR	2426706	A1	21-12-1979
				GB	2021478	A .B	05-12-1979
				NO	791681		26-11-1979
				SE	7904234		24-11-1979
				US			
					4349599 		14-09-1982
FR	2074134	Α	01-10-1971	DE	2062839		01-07-1971
				ES	386695		16-03-1973
				FR	2074134		01-10-1971
				GB	1329094	Α	05-09-1973
				NL	7018649		24-06-1971
				ZA	7008510		29-09-1971
WO	02088231	Α	07-11-2002	CA	2445149		07-11-2002
				EP	1381641	A1	21-01-2004
				WO	02088231		07-11-2002
				GB	2375989		04-12-2002
					2004524433		
				JP		Ţ	12-08-2004
				NZ	529199		29-04-2005
				US	2004142143	A1	22-07-2004
US	5217766	Α	08-06-1993	US	5080851	Α	14-01-1992
				CA	2050144	A1	07-03-1992
				DE	69111538		31-08-1995
				DĒ	69111538		18-01-1996
				EP	0475883		18-03-1992
				JP	4261810	A - 	17-09-1992
EP	0465399	Α	08-01-1992	CA	2042417		30-11-1991
				DE	69108620		11-05-1995
				DE	69108620	T2	17-08-1995
				EP	0465399	A2	08-01-1992
				JP	4232008		20-08-1992
119	5445848		29-08-1995	IT	1255632	 R	09-11-1995
UJ	OFOLFFC	^	C9 -00-1333				
				BR	9302011		30-11-1993
				CA	2096810		23-11-1993
				EP	0574060		15-12-1993
				JP	6049419	Α	22-02-1994
				NO	931816		23-11-1993
				RU	2068526		27-10-1996
				US 	5348801 		20-09-1994
GB	846020	Α	24-08-1960	NONE			
ub	840020	A	24-08-1900	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema nternationale No PCT/FR2005/050037

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 B29B11/16 B29C70/54 B29C70/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 B29C B29B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Catégorie °	Identification des desuments state even le contact la limite de la limite della lim	
Categorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94/26505 A (ICI PLC; SWIFT JOHN FRANCIS (GB))	1,4-7
Υ	24 novembre 1994 (1994-11-24) page 2, ligne 12 - page 3, ligne 35 page 15, ligne 17 - ligne 21	2,3
X	US 4 139 591 A (JURISICH PETER L) 13 février 1979 (1979-02-13) colonne 1, ligne 13 - colonne 2, ligne 52 colonne 3, ligne 14 - ligne 23 colonne 3, ligne 41 - ligne 47 colonne 4, ligne 1 - ligne 10 colonne 4, ligne 65 - ligne 68	1-3,6,7
Α	FR 2 426 706 A (CRYSTIC SYSTEMS LTD) 21 décembre 1979 (1979-12-21)	1,4-7
Υ	page 1, ligne 20 - page 2, ligne 4 	2,3

-/
Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 *T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou ta date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'Invention *X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/06/2005
Fageot, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi Internationale No PCT/FR2005/050037

C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie '	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 074 134 A (CAPLAN FURNITURE LTD) 1 octobre 1971 (1971-10-01) page 2, ligne 1 - ligne 32 page 3, ligne 2 - ligne 15	1,4-6
Α	WO 02/088231 A (ADVANCED COMPOSITES GROUP LTD; STEELE MARK RAYMOND (GB); CORDEN THOMA) 7 novembre 2002 (2002-11-07) page 2 page 3 page 9	1,4-7
A	US 5 217 766 A (BRACE MICHAEL W ET AL) 8 juin 1993 (1993-06-08) page 1, ligne 38 - ligne 41	1,4-7
A	EP 0 465 399 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 8 janvier 1992 (1992-01-08) colonne 2, ligne 12 - colonne 3, ligne 15; figure 1	1,4,7
A	US 5 445 848 A (VENZI STEFANO ET AL) 29 août 1995 (1995-08-29) colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 16	1-3
A	GB 846 020 A (RUDOLF TORJUSEN) 24 août 1960 (1960-08-24) page 1, ligne 34 - ligne 88	1,4
		·

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renselgnements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No
PCT/FR2005/050037

	ument brevet cité port de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO	9426505	Α	24-11-1994	AT	164108 T	15-04-1998
				DE	69409105 D1	23-04-1998
				DE	69409105 T2	06-08-1998
				DK	697954 T3	28-12-1998
				EP	0697954 A1	28-02-1996
				ES	2113650 T3	01-05-1998
				WO	9426505 A1	24-11-1994
				GR	3026408 T3	30-06-1998
				JP	8510184 T	29-10-1996
US	4139591	A	13-02-1979	AUCUI	N	
FR	2426706	A	21-12-1979	CA	1127469 A1	13-07-1982
				FR	2426706 A1	21-12-1979
				GB	2021478 A ,B	05-12-1979
				ÑO	791681 A	26-11-1979
				SE	7904234 A	24-11-1979
			-	US	4349599 A	14-09-1982
						T4_A2_1307
FR	2074134	Α	01-10-1971	DE	2062839 A1	01-07-1971
				ES	386695 A1	16-03-1973
				FR	2074134 A5	01-10-1971
				GB	1329094 A	05-09-1973
				NL	7018649 A	24-06-1971
				ZA	7008510 A	29-09-1971
WO	02088231	Α	07-11-2002	CA	2445149 A1	07-11-2002
		,,	07 II 2002	EP	1381641 A1	21-01-2004
				MO	02088231 A1	
				GB		07-11-2002
					2375989 A	04-12-2002
	•			JP	2004524433 T	12-08-2004
				NZ	529199 A	29-04-2005
				US	2004142143 A1	22-07-2004
US	5217766	Α	08-06-1993	US	5080851 A	14-01-1992
				CA	2050144 A1	07-03-1992
				DE	69111538 D1	31-08-1995
				DE	69111538 T2	18-01-1996
				EP	0475883 A2	18-03-1992
				JP	4261810 A	17-09-1992
EP	0465399	Α	08-01-1992	CA	2042417 A1	30-11-1991
			-	DE	69108620 D1	11-05-1995
				DE	69108620 T2	17-08-1995
				EP	0465399 A2	08-01-1992
				JP	4232008 A	20-08-1992
115	 5445848	Α	29-08-1995	IT	1255622 0	
55	J-17070	^	79 AO-1330		1255632 B	09-11-1995
				BR	9302011 A	30-11-1993
				CA	2096810 A1	23-11-1993
				EP	0574060 A1	15-12-1993
				JP	6049419 A	22-02-1994
				NO	931816 A	23-11-1993
				RU	2068526 C1	27-10-1996
				US	5348801 A	20-09-1994
GR S	846020		24-08-1960	AUCUN		
י טט י			1500	1100014		